Aus dem Laboratorium für zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie der technischen Abteilung des zahnärztlichen Instituts der Universität zu Berlin.
Leiter: Prof. Dr. Schoenbeck.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Löslichkeit der Amalgame von ihrem Erhärtungsstadium und der Art und Konzentration des Elektrolyten.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Auszug aus der

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Zahnheilkunde

in der medizinischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Vorgelegt von

Kuno Winther, Zahnarzt in Berlin

Tag der Promotion: 15. Juli 1920

Referent: Prof. Dr. Schoenbeck
Korreferent: Prof. Dr. Schröder

164

Auszug.

Nachdem zur Erklärung der Auflösungserscheinungen an Amalgamen, eines elektrolytischen Prozesses, die notwendigen theoretischen Erörterungen über Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Metallen vorausgeschickt worden waren, wurden des weiteren die für das Thema in Betracht kommenden metallurgischen Erfahrungstatsachen bezüglich der Konstitution der Legierungen und Amalgame angeführt, welch letztere im allgemeinen aus binären, ternären oder noch mehrgliederigeren Metall-Legierungen in Verbindung mit Quecksilber bestehen. Indem auf die Mannigfaltigkeit im inneren Aufbau der Legierungen allgemein hingewiesen wurde, die durch den Amalagmationsvorgang noch eine weitere Ausgestaltung erleidet, wurde des näheren auf die Entstehung der Potentialdifferenz in Legierungen bzw. Amalgamen eingegangen und damit der Vorgang der Löslichkeit zu erklären versucht. Bei Legierungen von heterogenem Gefüge erscheint eine solche infolge von Lokalströmen in der großen Anzahl der nebeneinanderliegenden galvanischen Elemente leicht verständlich. Für die homogenen Lösungen und der chemischen Verbindungen von Metallen wurde auf folgendes verwiesen:

Das Potential einer Legierung wird je nach der Menge des in ihm enthaltenen elektronegativeren Bestandteiles sich um so mehr nach der negativen Seite verschieben, je größer die Menge des negativen Bestandteiles ist. Liegt also das Amalgam eines elektropositiven Metalles vor, von dem angenommen werden soll, daß es eine feste Lösung bildet, so wird das Potential des Amalgams im Vergleich zu dem des elektropositiven Metalles durch den Quecksilberzusatz wesentlich edler. Die che-

mischen Verbindungen erweisen sich dagegen als vollkommen neuer Stoff mit eigenem Potential. Die Elektrode sendet Ionen von der Zusammensetzung der Verbindung aus, die allerdings dann u. U. wieder in die einzelnen Komponenten dissoziieren können. Hierbei wurde gleichzeitig als Beispiel auf die Stromerzeugung in galvanischen Elementen näher eingegangen, alsdann auf die für das Thema in Betracht kommende, nur spärlich vorhandene Literatur verwiesen.

Bisher haben nämlich eigentlich nur Fenchel und Adolf Witzel auf diesem Gebiete systematisch gearbeitet. Aus der Arbeit des letzteren: „Das Füllen der Zähne mit Amalgam" wurden die hier in Betracht kommenden Abschnitte einer eingehenden Würdigung unterzogen und seine Ansichten und Versuchsergebnisse angeführt. Das Wichtigste daraus sei hier wiedergegeben:

Nach Witzel's*) Ansicht sind zweierlei Kräfte zu unterscheiden, die den Schwund der Amalgame bedingen:

1. Die Abreibung der Füllungsoberfläche durch den Kauakt, sowie der Reinigungsprozeß durch Zahnbürste und Putzmittel.
2. Die ganz allmählich erfolgende chemische Auflösung des Füllungsmaterials, welche hauptsächlich von der Säurebildung in der Mundhöhle abhängig ist.

Aus seinen Versuchsresultaten, die er mit Amalgamen aus den verschiedenartigsten Legierungskomponenten in mehreren Elektrolytflüssigkeiten anstellte, ergab sich, daß die in den Amalgamen enthaltenen Edelmetalle (Pt, Au, Ag) in den Versuchsflüssigkeiten nicht gelöst wurden, dagegen aber alle beilegierten unedlen Metalle mit Ausnahme des Nickels der Auflösung unterworfen waren. Bei allen zusammengesetzten Amalgamen verursachte das Zinn fast allein den Gewichtsverlust und einen vollkommenen Schutz für das Zinn, nicht in Lösung zu gehen, konnte Witzel durch kein Legierungsverhältnis erreichen. Bei seinen Versuchen mit reinem Kupferamalgam, sowie Beimischungen von Ag bzw. 2½% Sn zu diesem ,ergab sich, daß bei reinem Kupferamalgam die Löslichkeit des Cu groß ist, die auch durch Beimischung

*) Witzel: „Das Füllen der Zähne mit Amalgam." S. 133.

von Ag nicht herabgesetzt werden kann. Wurden 2½% Sn zugesetzt, so wurde zwar die Löslichkeit erheblich eingeschränkt, der Gewichtsverlust aber nicht vermindert, da hierfür die entsprechende Menge Sn in Lösung ging.

Obwohl Witzel's Versuche sichtlich von praktischer Bedeutung sind, so muß hier doch darauf hingewiesen werden, daß für die Auflösungserscheinungen neben der Zusammensetzung der Amalgame auch die Temperatur, das Erhärtungsstadium sowie die Natur des Elektrolyten eine bestimmte Rolle spielen und besonders in Rücksicht auf beide letztere wurden die in der Arbeit genau beschriebenen Versuche angestellt, von denen hier nebst deren Ergebnissen nur das Wichtigste mitgeteilt werden soll.

Es wurden aus reinem Platin-, Gold-, Silber- und Kupferamalgam kleine Stäbchen hergestellt und von diesen je eine bestimmte Anzahl einem 2-, 4-, 168- und 336-stündigen Erhärtungsstadium bei Zimmertemperatur überlassen. Nach Ablauf der entsprechenden Fristen wurden dann die Stäbchen in den vier angegebenen Stadien nach vorheriger genauer Wägung in Glasfläschchen in je eine der folgenden Elektrolytkonzentrationen

1.	Acd.	lact.	1%	NaCl 0,1 %
2.	„	„	1%	NaCl 0,05%
3.	„	„	1%	NaCl 0,01%
4.	„	„	1%	

eingebracht, und diese dann 14 Tage lang im Brutschrank einer Temperatur von 37 °C. überlassen.

Speziell für das Gold- und Silber-Amalgam wurden entsprechende Versuche auch in Kombination mit 18-kar. Goldblech in unmittelbarer Berührung mit den Amalgamen ausgeführt, einmal, um zu erfahren, ob hierdurch im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen sich Unterschiede in den Löslichkeitsgrenzen bemerkbar machen, ferner aber auch, ob das Goldblech selbst Veränderungen unterworfen ist.

Nach Ablauf der oben angegebenen Frist wurden die Stäbchen bzw. das Goldblech den Elektrolytflüssigkeiten entnommen, wiederum genau gewogen und die sich ergebenden Resultate für Gewichtsverluste bzw. Zunahmen nebst sonstigen Veränderungen im Aeußeren der Metalle in die der Arbeit beigefügten Tabellen eingetragen. Um

die Ergebnisse anschaulicher zu gestalten, wurden diese ferner durch Konstruktion von Kurvenbildern auch graphisch zur Darstellung gebracht.

Wenn nun vor Anstellung der Versuche eine bestimmte Gesetzmäßigkeit für die Auflösungserscheinungen zumindest für jede Amalgamsorte und zwar für die Abhängigkeit des Erhärtungsstadiums von der Löslichkeit in den Elektrolytkonzentrationen erwartet worden war, so trat eine solche für alle Fälle nicht ein. Nur in der höchsten NaCl - Konzentration von Acd. lact. 1%, NaCl 0,1% ergab sich eine solche für alle Amalgamsorten, in der sich das 2-, 4-, 168- und 336-stündige Erhärtungsstadium von größter bis zu geringster Löslichkeit folgen, aber mit Ausnahme des 336-stündigen Stadiums beim Gold-Amalgam, das sich von größerer Löslichkeit erwies als das 168-stündige und sogar das 2-stündige. In den drei übrigen Konzentrationsbereichen wurde die vermutete Gesetzmäßigkeit völlig vermißt, nur beim Silber-Amalgam in Acd. lact. 1% fand sie sich noch einmal ausgeprägt.

Hieraus muß also geschlossen werden, daß der NaCl-Gehalt, soweit wenigstens Konzentrationen unter 0,1% in Frage kommen, von verschiedenem Einfluß auf die einzelnen Amalgame ist.

Es wurden nun die in den beiden äußersten Konzentrationen Acd. lact. 1%, NaCl 0,1% und Acd. lact. 1%, für die Löslichkeiten erreichten Endresultate in Vergleich zueinander gebracht, wobei sich für das Platin-Gold-Amalgam in seinem 2- und 4-stündigen Erhärtungsstadium mit steigendem NaCl-Gehalt eine Zunahme der Löslichkeit, eine Abnahme dagegen für das 168- und 336-stündige ergab.

Unter denselben Verhältnissen fanden sich beim Gold-Amalgam aber eine Abnahme der Löslichkeiten beim 2-, 168- und 336-stündigen Stadium ,während sie beim 4-stündigen zunahm. Für das Silber-Amalgam zeigten sich nur ganz geringe Unterschiede. Ganz andere Ergebnisse bot das Kupfer-Amalgam. Hier war neben einer besonders starken Zunahme des 2-stündigen Stadiums auch eine solche des 4- und 168-stündigen zu verzeichnen, während das 336-stündige abnahm.

Schwankungen der Löslichkeitswerte in den vier verschiedenen Konzentrationen traten besonders stark

beim Platingold- und Golg-Amalgam für das 336-stündige, beim Silber-Amalgam für das 4-stündige und beim Kupfer-Amalgam für das 2-stündige Erhärtungsstadium ein.

Was nun die Versuche über das in Kontakt mit Goldblech befindliche Gold- und Silber-Amalgam anbetrifft, so müßte eigentlich angenommen werden, daß für jedes der Amalgame in den verschiedenen Konzentrationsbereichen eine der Reihenfolge der Löslichkeitswerte parallel gehende Zunahme der Gewichtswerte des Goldes eintreten müsse, was aber keineswegs der Fall ist. Es ergab sich, daß im Konzentrationsbereich Acd. lact. 1%, NaCl 0,1% bei beiden erwähnten Amalgamen die Löslichkeitswerte in der gesetzmäßigen Weise nach 2-, 4-, 168- und 336-stündigem Stadium geordnet von größter bis zu geringster Löslichkeit abnahmen, während das mit dem Gold-Amalgam in Kontakt befindliche Gold hier durch das 4-stündige Stadium die größte Gewichtszunahme von 3,31%, eine sehr kleine von 0,15% durch das 336-stündige und gar keine von 0% durch das 168-stündige erlitt, während das 2-stündige Stadium einen Mittelwert bedingte. Aehnliche Erscheinungen boten sich bei der Kombination Goldblech-Silberamalgam.

Durch Vergleiche der Löslichkeitswerte wurde gefunden, daß das Kupferamalgam in der höchsten NaCl-Konzentration sich am ungünstigsten verhält. Die besten Resultate hatte das Platin-Goldamalgam, welches, wenn es auch nicht überall die geringste Löslichkeit aufwies, so doch eine gewisse Konstanz der Löslichkeitswerte in der höchsten NaCl-Konzentration erkennen ließ. Dem Gold- und Silber-Amalgam dürften in bezug auf die Löslichkeit weder Vor- noch Nachteile anhaften, doch empfiehlt es sich, falls die Anbringung einer Amalgamfüllung im unmittelbaren Kontakt mit einer Goldkrone oder Goldfüllung nicht zu umgehen ist, hierfür nur ein gutes Platingold- oder Gold-Amalgam zu wählen. Die Versuche ergaben ferner, daß bei Anbringung einer Goldkrone in unmittelbarer Nachbarschaft einer älteren Amalgamfüllung kaum eine nennenswerte Veränderung des Goldes zu befürchten ist. Stets tritt aber eine Amalgamation des Goldes ein, wenn eine frische Amalgamfüllung damit in Kontakt gebracht wird.

Druck:
Berlinische Verlagsanstalt
G. m. b. H.
Berlin NW 23, Claudiusstr. 15.